

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-327386

(P2000-327386A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000. 11. 28)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト* (参考)

C 0 4 B 24/26

C 0 4 B 24/26

F 4 J 0 2 7

A

B

E

C 0 8 F 290/06

C 0 8 F 290/06

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-133486

(22) 出願日

平成11年5月14日 (1999. 5. 14)

(71) 出願人 000000240

太平洋セメント株式会社

東京都千代田区西神田三丁目8番1号

(72) 発明者 小川 彰一

千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋

セメント株式会社佐倉研究所内

(72) 発明者 市村 高央

千葉県佐倉市大作二丁目4番2号 太平洋

セメント株式会社佐倉研究所内

Fターム(参考) 4J027 AC02 AC03 AC06 AC07 AC09

AJ01 AJ08 BA04 BA05 BA07

BA14 BA16 CD00

(54) 【発明の名称】 セメント用分散剤及びこれを含む水硬性組成物

(57) 【要約】

【解決課題】 水硬性物質に対する水の配合比に殆ど拘わりなく、含水時の水硬性物質又は水硬性組成物に対し、優れた流動特性と高い分散効果と早い凝結性を発現させる。

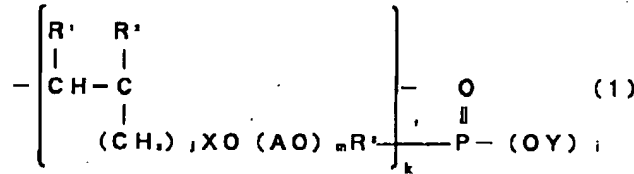
【解決手段】 ポリアルキレングリコール鎖を有するモノエステル又はモノエーテルと、不飽和結合及び磷酸基を有する単量体との重合物を主成分とするセメント用分散剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアルキレングリコール鎖を有するモノエステル又はモノエーテルと、不飽和結合及び磷酸基を有する単量体との重合物を主成分とするセメント用分散剤。

*【請求項2】 分子内に少なくとも(1)式及び(2)式で表される構成単位を有する重合物を主成分とする請求項1記載のセメント用分散剤。

【化1】

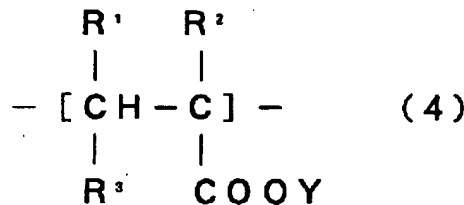
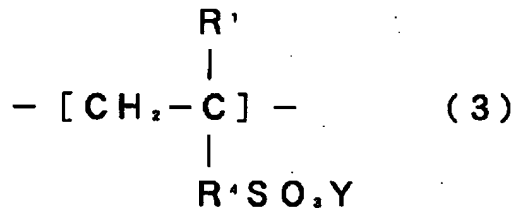


[式中、R¹、R²及びR³は、同一又は異なって水素原子、炭素数1～3のアルキル基、-COOH又は-CH₂COOHを示し、XはCO又はCH₂を示し、AOは炭素数2～4のオキシアルキレン基を示し、Yは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム又は炭素数1～3のアルキル基を示し、jは0～2の整数を示し、kは1又は2を示し、※

※mは0～5の整数を示し、nは5～200の整数を示し、iは3-kを示す。]

【請求項3】 分子内に(3)式及び/又は(4)式で表される構成単位を有する重合物を主成分とする請求項1又は2記載のセメント用分散剤。

【化2】



[式中、R¹、R²及びR³は、同一又は異なって水素原子、炭素数1～3のアルキル基、-COOH又は-CH₂COOHを示し、R⁴は-CH₂-、-C₂H₄-、-C₆H₄-又は-CH₂O-C₆H₄-を示し、Yは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム又は炭素数1～3のアルキル基を示す。]

【請求項4】 重合物の重量平均分子量が3000～5★50

★00000であることを特徴とする請求項1～3の何れか記載のセメント用分散剤。

【請求項5】 請求項1～4の何れか記載のセメント用分散剤を固型分濃度で0.01～1.0重量部と無機系水硬性物質100重量部を含有することを特徴とする水硬性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水添加した際のセメントなどの水硬性物質の凝集やペーストの高粘性化を防ぐセメント用分散剤及びこの分散剤が添加された水硬性組成物に関するものであって、より詳しくは少ない添加量で優れた流動特性と高い分散効果と早い凝結性を発現させるセメント用分散剤に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、セメントペースト、モルタル、コンクリートなどの水硬性組成物では、セメントなどの水硬性物質に対する水の配合量が少ないほど硬化後の強度発現性や耐久性に優れたものが得られるものの、反面硬化前の流動性が低下し易い。このため水の配合量が少なくても、所望の流動性が確保できるように、流動化剤や減水剤などの混和剤が配合使用されている。水の配合割合が少ない場合に用いる混和剤では、一般に、ナフタレンスルホン酸ホルマリン共縮合物などのナフタレン系減水剤、メラミンスルホン酸ホルマリン共縮合物などのメラミン系減水剤、カルボン酸系モノマーなどの水溶性ビニル共重合体からなるポリカルボン酸系減水剤が比較的高い流動性を発現させることが知られている。

【0003】このうち、ナフタレン系減水剤とメラミン系減水剤は、流動性を高めるにはそれ自体の配合量をかなり多くする必要がある。また既存のポリカルボン酸系減水剤ではその配合量は低く抑えることができるが、水硬性粉末物質に対する吸着能が比較的低く、分散作用が劣る。このためポリカルボン酸系減水剤の分散性状を向上させた改良品としてポリマー中にカルボキシル基やスルホン酸基などの吸着基の量や共重合させるモノマー構造を変えたものが、例えば特開平1-226757、特開平5-310458、特開平7-109156、特開*30

*平7-223852、特開平8-12396、特開平9-278505、特開平10-194809などで開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかるに、前記のような吸着基は、水硬性物質の水和反応を遅延させる作用が大きいため、このような吸着基を含むポリカルボン酸系減水剤を使用すると、硬化速度が遅くなるため型枠成形品では脱型に時間を要したり、凝結時間も長くなってブリーディング水も多くなるなどの問題が生じ易い。

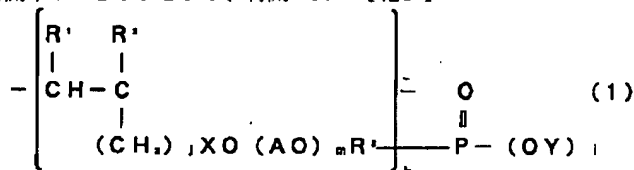
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高流動作用を発現する共重合体を燐酸基を吸着媒体として水硬性物質に吸着させ、また、ポリオキシアルキレン基の持つ立体障害効果によって水硬性物質を強力に分散できることから、このような燐酸基とポリオキシアルキレン基を有する特定の重合物が、少なくとも水硬性物質と水を含む組成物に対し、少ない添加量で優れた流動性を発現できかつ凝結遅延性も少ないという知見を得、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、下記(イ)～(ニ)で表されるセメント用分散剤、及びこれを含む下記(ホ)で表される水硬性組成物である。(イ)ポリアルキレングリコール鎖を有するモノエステル又はモノエーテルと、不飽和結合及び燐酸基を有する単量体との重合物を主成分とするセメント用分散剤。(ロ)分子内に少なくとも(1)式及び(2)式で表される構成単位を有する重合物を主成分とする前記(イ)のセメント用分散剤。

【0007】

【化3】



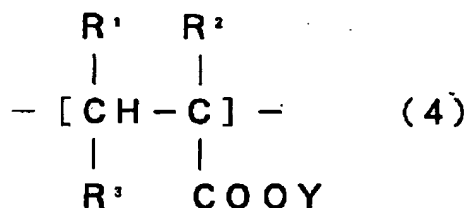
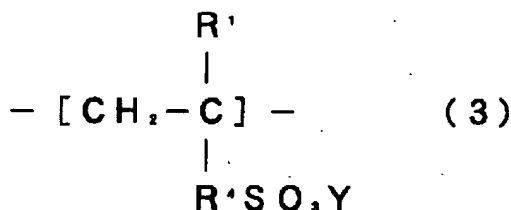
【0008】〔式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって水素原子、炭素数1～3のアルキル基、 $-\text{COOH}$ 又は $-\text{CH}_2\text{COOH}$ を示し、 X は $-\text{C}=\text{O}$ 又は $-\text{CH}_2$ を示し、 AO は炭素数2～4のオキシアルキレン基を示し、 Y は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム又は炭素数1～3のアルキル基を示し、 j は0～2の整数を示し、 k ※

※は1又は2を示し、 m は0～5の整数を示し、 n は5～200の整数を示し、 i は3- k を示す。]

【0009】(ハ)分子内に(3)式及び/又は(4)式で表される構成単位を有する重合物を主成分とする前記(イ)又は(ロ)のセメント用分散剤。

【0010】

【化4】



【0011】[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって水素原子、炭素数1～3のアルキル基、 $-\text{COOH}$ 又は $-\text{CH}_2\text{COOH}$ を示し、 R^4 は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 又は $-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ を示し、 Y は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アルキルアンモニウム又は炭素数1～3のアルキル基を示す。]

【0012】(ニ) 重合物の重量平均分子量が3000～500000であることを特徴とする前記(イ)～(ハ)の何れかのセメント用分散剤。(ホ) 前記(イ)～(ニ)の何れかのセメント用分散剤を固型分濃度で0.01～1.0重量部と無機系水硬性物質100重量部を含有することを特徴とする水硬性組成物。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明に於けるセメント用分散剤は、燐酸基を有する単量体とポリオキシアルキレン基を有する単量体とを共重合せしめてなる重合物を主成分とするものである。この燐酸基を有する単量体としては、前記(1)式の構成単位を有する単量体であれば良く、例えば燐酸モノ(2-ヒドロキシエチル)メタクリルエステル、燐酸ジ(2-ヒドロキシエチル)メタクリルエステル、燐酸モノ(2-ヒドロキシメチル)メタクリルエステル、燐酸モノ(2-ヒドロキシプロピル)メタクリルエステル、燐酸モノ(2-ヒドロキシエチル)アクリルエステル、燐酸モノ(2-ヒドロキシエチル)アリルエーテル等を挙げることができ、またこれらの化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩などであっても良い。ここで、(1)式中の k は1又は2とするが、 k が2の場合は共重合の際に架橋反応を生じ、架橋構造が支配的になると初期流動発現性が低下し易くなるので、 k が2のモル含有比率は70%を上限とするのが好ましい。

*【0014】また、ポリオキシアルキレン基を有する単量体としては、前記(2)式の構成単位を有する単量体であれば良く、例えば、 ω -メトキシポリオキシエチレンメタクリルエステル、 ω -メトキシポリオキシエチレンアクリルエステル、 ω -メトキシポリオキシエチレンアリルエーテル、 ω -メトキシポリオキシエチレンメタクリルエステル、 ω -メトキシポリオキシプロピレンメタクリルエステル、 ω -メトキシポリオキシプロピレンアリルエーテル等を挙げることができる。ここで、(2)式中の n は5～200が好ましく、より好ましくは n は10～100とする。 n が5未満では分散性が低下し、200を超えると水硬性組成物の粘性が増大するので好ましくない。また、繰り返し単位 n 中に A が異なるものを含むものであっても良い。

【0015】単量体の共重合に際しては、(2)式の構成単位を有する単量体1モルに対し、(1)式の構成単位を有する単量体0.1～4モルを共重合反応せしめるのが好ましい。前記(2)式の構成単位を有する単量体1モルに対し、(1)式の構成単位を有する単量体の反応量が0.1モル未満にした場合は吸着力が乏しくなるので好ましくなく、また反応量が4モルを超えると吸着能過多となって、経時的な流動性低下を生じるので好ましくない。

【0016】また、本発明のセメント用分散剤は分子内に少なくとも前記(1)式及び(2)式で表される構成単位を有する重合物を主成分とするものである。

【0017】また、本発明のセメント用分散剤は、前記(1)式及び(2)式の構成単位を有するものであって、且つ、前記(3)式及び/又は(4)式で表される構成単位も有する重合物を主成分とするものであっても良い。

*【0018】このようなセメント用分散剤は、(3)式

及び／又は(4)式で表される構成単位を有する単量体を、前記(1)式及び(2)式の構成単位を有する単量体と共重合させることによって得ることもできる。

(3)式で表される構成単位を有する単量体としては、例えばアリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、これら何れかのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、又はアミン塩を挙げることができる。(3)式で表される構成単位は、連鎖移動剤としての作用を発現し、共重合体の分子量調整に有用となる。また、

(4)式で表される構成単位を有する単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などを挙げることができ、またこれらの何れか1種以上のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、メチルエステル、エチルエステルや無水マレイン酸などの無水化合物であっても良い。また、(3)式及び(4)式の構成単位を共に有する単量体を前記(1)式及び(2)式の構成単位を有する単量体と共重合させたものでも良い。尚、各単量体からの共重合反応に際しては、(3)式で表される構成単位を有する単量体の全反応単量体に対する含有量はモル分率で50%以下とするのが初期流動性を高まるので望ましく、また(4)式で表される構成単位を有する単量体の全反応単量体に対する含有量はモル分率で80%以下とするのが凝結遅延効果を低減する上で望ましい。

【0019】また更に、本発明のセメント用分散剤は、少なくとも前記(1)式及び(2)式の構成単位を有する単量体と不飽和結合を有する他の単量体からなる共重合体を主成分とするものでも良い。このような他の単量体の例としては、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-(メタ)アクリルアミド-2-メタスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-エタンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-プロパンスルホン酸、スチレン、スチレンスルホン酸などがある。

【0020】本発明のセメント用分散剤の主成分たる共重合体の重量平均分子量は、3000~500000のもの好ましい。重量平均分子量が3000未満では含まれるリン酸基が不足し、水硬性物質に対する吸着力が総じて低下するので好ましくない。また、重量平均分子量が500000を超えると水配合後の粘性がかなり増大するので好ましくない。尚、本分散剤には主成分たる前記何れかの共重合体の他、主成分以外の含有成分として例えば公知の溶媒等を含むことができる。

【0021】また、本発明に於ける共重合体は、何れも前記単量体を公知の共重合反応を行うことによって合成

することができる。共重合反応に使用する重合開始剤は、共重合反応以下で分解してラジカルを発生するものであれば特に限定されない。一例として、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、過酸化水素、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩を挙げることができる。

【0022】本発明のセメント用分散剤は、各種セメントを始めとし、水和反応によって硬化性を示すあらゆる無機系の水硬性物質に使用することができる。本分散剤の配合量は、水硬性物質100重量部に対し、固形分濃度で0.01~1.0重量部とするのが好ましい。より好ましくは0.02~1.0重量部とする。分散剤の配合量が0.01重量部未満では分散効果が殆ど発現されず、また1.0重量部を超えると凝結遅延を起こすことがあるので好ましくない。水和反応に要する水の添加量は水硬性物質に応じて適宜選定すれば良く、例えば普通ポルトランドセメントの場合は該セメント100重量部に対し、概ね18~30重量部程度の比較的小さい量の水を配合したものであっても本分散剤の導入により良好な流動性が得られる。このようなセメント用分散剤と無機系水硬性物質を構成成分として含む本発明の水硬性組成物は、他の公知のセメント・コンクリート用混和材料や骨材等の混合材を含むものであっても良い。

【0023】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【合成例】ω-メトキシポリオキシエチレンモノメタクリレート(エチレンオキサイドの付加モル数23)94g、メタリルスルホン酸ナトリウム8.8g、及び水180gをガラス製反応容器に入れて溶解させた後、これに燐酸ジ(2-ヒドロキシエチル)メタクリルエステル1モルと燐酸モノ(2-ヒドロキシエチル)メタクリルエステル2.7モルとの混合物24gを加え、更に30重量%の水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを8.5に調整した。反応容器内の空気をアルゴンガスで置換した後、攪拌しながら20重量%の過硫酸アンモニウム9.0gを徐々に加え、60℃で4時間反応を行い、共重合体(N_o.1)を得た。ゲル浸透クロマトグラフィーによる測定(容離液:50mMのNaNO₃、分子量標準:ポリエチレングリコール)からこの共重合体の重量平均分子量は37100であった。同様の合成手法により表1に記した単量体を原料とし、種々の共重合体(N_o.2~N_o.8)を作製した。また、前記と同様の方法で測定したN_o.2~N_o.8の共重合体の重量平均分子量を併せて表1に表す。

【0024】

【表1】

共重合体	原料単量体	配合比 モル%	共重合体の 重量平均分子量
No. 2	モノ(2-ヒト"ロキシエチル)メタクリルエステル	41	43800
	ジ(2-ヒト"ロキシエチル)メタクリルエステル	16	
	トリ(2-ヒト"ロキシエチル)メタクリルエステル (n=23)	20	
	メタクリルモノヒドロキシ	23	
No. 8	モノ(2-ヒト"ロキシエチル)メタクリルエステル	37	81300
	ジ(2-ヒト"ロキシエチル)メタクリルエステル	15	
	トリ(2-ヒト"ロキシエチル)メタクリルエステル (n=23)	24	
	メタクリルモノヒドロキシ	18	
No. 4	モノ(2-ヒト"ロキシエチル)メタクリルエステル	6	33100
	トリ(2-ヒト"ロキシエチル)メタクリルエステル (n=23)	19	
	メタクリルモノヒドロキシ	15	
	メタクリルモノヒドロキシ	7	
No. 5	モノ(2-ヒト"ロキシエチル)メタクリルエステル	28	29400
	ジ(2-ヒト"ロキシエチル)メタクリルエステル	11	
	トリ(2-ヒト"ロキシエチル)メタクリルエステル (n=10)	38	
	メタクリルモノヒドロキシ	20	
No. 6	モノ(2-ヒト"ロキシエチル)メタクリルエステル	41	58000
	ジ(2-ヒト"ロキシエチル)メタクリルエステル	16	
	トリ(2-ヒト"ロキシエチル)メタクリルエステル (n=90)	14	
	メタクリルモノヒドロキシ	22	
No. 7	モノ(2-ヒト"ロキシエチル)メタクリルエステル	12	72100
	ジ(2-ヒト"ロキシエチル)メタクリルエステル	7	
	トリ(2-ヒト"ロキシエチル)メタクリルエステル (n=23)	18	
	メタクリルモノヒドロキシ	7	
No. 8	モノ(2-ヒト"ロキシエチル)メタクリルエステル	5	28500
	ジ(2-ヒト"ロキシエチル)メタクリルエステル	2	
	トリ(2-ヒト"ロキシエチル)メタクリルエステル (n=34)	45	
	メタクリルモノヒドロキシ	14	

【0025】〔セメント組成物の作製〕普通ポルトランドセメント100重量部と細骨材（粗粒率2.68の石灰石砕砂）150重量部及び水32.5重量部からなる配合物に、前記合成したNo. 1～No. 8の各共重合体を分散剤として表2に表した量（普通ポルトランドセメント100重量部に対する固形分重量に換算）をそれぞれ添加し、これを約3分間混練してセメント組成物（本発明品1～8）を作製した。JIS R5201に準じた方法により、各セメント組成物の混練終了直後、及び混練後60分経過のモルタル0打フロー、材齢1日経過と7日経過の供試体（40×40×160mm）の圧縮強度を測定した。その結果を表2に表す。また、比*

* 較例として、前記と同様の材質・配合比の普通ポルトランドセメント、細骨材及び水からなる配合物に、何れも市販のリグニン系減水剤、ナフタレンスルホン酸系減水剤、メラミン系減水剤、ポリカルボン酸系減水剤を表2に記した量（普通ポルトランドセメント100重量部に対する固形分重量に換算）を添加して作製したセメント組成物（参考品1～4）について、前記と同様の方法・条件で測定したモルタル0打フロー、及び圧縮強度の結果を表2に併せて表す。

【0026】

【表2】

	分散剤	分散剤 添加量 (重量部)	モルタル0打 フロー (mm)		圧縮強度 (N/mm ²)	
			混練後 直後	混練後 60分経過	材齢1日	材齢7日
本発明品1	No. 1	0.17	248	249	15.8	70.1
本発明品2	No. 2	0.19	250	251	12.9	65.3
本発明品3	No. 3	0.18	249	254	13.8	64.7
本発明品4	No. 4	0.20	246	251	11.8	65.0
本発明品5	No. 5	0.21	251	251	11.5	67.2
本発明品6	No. 6	0.14	248	245	14.6	67.3
本発明品7	No. 7	0.18	252	248	13.6	69.1
本発明品8	No. 8	0.21	255	258	12.1	68.7
参考品1	リグニン系	2.00	212	138	3.8	82.9
参考品2	ナフタレン系	1.10	258	222	2.9	63.9
参考品3	メラミン系	1.80	243	197	2.2	64.5
参考品4	ポリカルボン酸系	0.25	248	247	8.6	67.0

【0027】〔石膏組成物の作製〕半水石膏100重量部と水70重量部からなる配合物に合成したNo. 1～No. 8の各共重合体を分散剤とし、固型分換算で0.※50

※0.25重量部添加して約1分間混練して石膏組成物（本発明品9～16）を作製した。混練直後の石膏組成物を、アクリル平板上に設置した直径50mm、高さ15

mmの円筒管に充填し、直ちに円筒管を引き上げ、平板上に広がった石膏組成物の直径（フロー値）を測定し、更にJIS R5201に準じた方法で凝結時間としてその終結時間を測定した。結果を表3に表す。また、比較例として、前記と同様の半水石膏100重量部と水70重量部からなる配合物に、何れも市販のナフタレンスルホン酸系減水剤、メラミン系減水剤、ポリカルボン酸*

*系減水剤を表3に示す量（半水石膏100重量部に対する固形分重量に換算）添加して作製した石膏組成物（参考品5～7）について、前記と同様の方法・条件で測定したフロー値と凝結時間を表3に表す。

【0028】

【表3】

	分散剤	分散剤 添加量 (重量部)	フロー値 (mm)	凝結時間 (分)
本発明品9	No. 1	0.025	131	33
本発明品10	No. 2	0.025	140	33
本発明品11	No. 3	0.025	133	32
本発明品12	No. 4	0.025	137	37
本発明品13	No. 5	0.025	123	30
本発明品14	No. 6	0.025	151	29
本発明品15	No. 7	0.025	136	35
本発明品16	No. 8	0.025	142	31
参考品5	ナフタレン系	0.120	132	38
参考品6	メラミン系	0.090	120	34
参考品7	ポリカルボン酸系	0.050	130	45

【0029】

【発明の効果】本発明のセメント用分散剤は、セメントや石膏などの水硬性物質と水との配合比に拘わりなく、比較的少ない使用量で、良好な分散性と高い流動性を付※

※与することができると共に、凝結遅延も少なく、本分散剤の使用により、高強度の水硬性組成物硬化体を容易に得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

// C 04 B 103:32